

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 décembre 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/102259 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C22C 45/00, 45/10, A47J 36/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01550

(22) Date de dépôt international : 22 mai 2003 (22.05.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/06644 30 mai 2002 (30.05.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SEB S.A.**
[FR/FR]; Les 4 M, Chemin du Petit Bois, F-69130 Ecully
(FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) :
COUDURIER, Alain [FR/FR]; La Rippe, F-73410
Albens (FR).

(74) Mandataire : **KIEHL, Hubert**; SEB Développement,
Chemin du Petit Bois, B.P. 172, F-69134 Ecully Cedex
(FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: EASY-CLEAN COOKING SURFACE AND ELECTRICAL HOUSEHOLD APPLIANCE COMPRISING SUCH A SURFACE

(54) Titre : SURFACE DE CUISSON FACILE A NETTOYER ET ARTICLE ELECTROMENAGER COMPORTANT UNE TELLE SURFACE

(57) Abstract: The invention relates to a food cooking surface for a kitchen utensil or cooking device, characterized in that said cooking surface is either an amorphous metallic alloy or a nanocrystalline metallic alloy. According to the invention, the amorphous alloy has the formula $A_aD_bE_cX_d$ where: A = Zr or Cu, D is at least one element selected from Ni, Cu, Al if A = Zr or at least one element selected from, Zr, Al if A = Cu, E = at least one element selected from Ti, or Hf, X = the impurities of production with $40\% < a < 70\%$ at.%, $5\% < b < 30\%$ at.%, $c < 10\%$ at.%, $d < 1\%$ at.%, and $a + b + c + d = 100\%$ at.%.

(57) Abrégé : L'invention concerne une surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson, caractérisée en ce que cette surface de cuisson est, soit en alliage métallique amorphe, soit en alliage métallique nanocristallin. Selon l'invention, l'alliage amorphe a pour formule $A_aD_bE_cX_d$ dans laquelle: - A est l'un des éléments Zr ou Cu, - D est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni, Cu, Al si A est Zr ou au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni, Zr, Al si A est Cu, - E est au moins au élément choisi dans le groupe constitué de Ti, Hf, - X représente les impuretés d'élaboration, avec: - $40\% < a < 70\%$ at., - $5\% < b < 30\%$ at., - $c < 10\%$ at., - $d < 1\%$ at, et $a + b + c + d = 100\%$ at.



WO 03/102259 A1

SURFACE DE CUISSON FACILE A NETTOYER ET ARTICLE ELECTROMENAGER COMPORTANT UNE TELLE SURFACE

5

La présente invention concerne le domaine des articles destinés à la préparation et à la cuisson des aliments et plus particulièrement la surface de cuisson de ces articles en contact avec les aliments à traiter.

10 Depuis de nombreuses années, des efforts importants ont été développés afin de faciliter la préparation quotidienne des repas. Parmi les progrès notables, les revêtements à base de polymères fluorocarbonés en tant que revêtement anti-adhésifs dans les ustensiles de cuisine se sont rapidement développés depuis la fin des années 1950. De tels revêtements sont mondialement connus
15 depuis que le procédé présenté dans le brevet FR 1120749 a permis une fixation sûre de tels revêtements sur des métaux divers, tel l'aluminium.

Toutefois, de tels revêtements restent fragiles. Ainsi, des astuces ont été développées afin de renforcer mécaniquement la couche sur son support. De
20 nombreux brevets de perfectionnement décrivent des méthodes et moyens permettant d'accroître la résistance aux rayures de tels revêtements, en agissant sur le revêtement et/ou sur le substrat. Malgré tout, de tels revêtements restent sensibles à l'usage répété de matériaux métalliques aiguisés ou pointus, tels des couteaux ou fourchettes.

25

Parallèlement, des développements ont été menés sur des surfaces résistantes mécaniquement dont on a essayé d'améliorer la facilité de nettoyage. Des dépôts métalliques, tels le chromage sur inox, les quasi-cristaux, ou non métalliques (silicates,...) sont ainsi apparus.

30

Les quasi-cristaux sont une phase ou composé métallique présentant, au niveau cristallographique, des symétries de rotation d'axe d'ordre 5, 8, 10 ou 12, comme les phases isocaédriques et décagonales. De tels revêtements sont

notamment décrits dans le brevet EP 0 356 287 et présentent des qualités de résistance à la rayure, voire d'anti-adhérence dans certains cas.

5 Par ailleurs, le document FR 2784280 décrit une surface de cuisson composite constituée de deux phases céramique et métallique destinées à apporter aux fonds d'ustensile de cuisine traités, une non-déformabilité dans leur domaine d'application, ainsi qu'une bonne résistance à l'usure. Cependant, de tels revêtements ne présentent pas de très bonnes performances en ce qui concerne leur facilité de nettoyage, de sorte que l'ajout d'un lubrifiant solide, tel
10 le PTFE, est souvent recommandé lorsque cette fonction est recherchée. Cette étape supplémentaire entraîne globalement un coût important pour l'élaboration d'une telle surface de cuisson.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients précités de l'art
15 antérieur, en proposant une surface de cuisson aux caractéristiques améliorées de résistance à la rayure, de facilité de nettoyage, de résistance à la corrosion.

La présente invention est atteinte par une surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson, caractérisée en ce que cette
20 surface de cuisson est en alliage métallique amorphe.

L'utilisation d'alliages métalliques amorphes, encore appelés verres métalliques apporte des propriétés intéressantes en terme de propriétés de surface (dureté notamment), et d'anti-corrosion. En effet, l'absence de phase cristalline entraîne l'absence des défauts du solide cristallin (dislocations, joints de grain,...) et les phénomènes induits par ces défauts (notamment la corrosion
25 aux joints de grains).

Selon la formulation et la mise en œuvre de l'alliage, la présence d'une phase nanocristalline peut être observée. Toutefois, la structure nanocristalline possède des propriétés voisines de la structure amorphe, de par l'absence
30 d'ordre atomique à grande distance, du moins en ce qui concerne les caractéristiques recherchées, telles que précédemment mentionnées. On pourrait même s'attendre à une légère amélioration de la tenue à chaud,

notamment en ce qui concerne sa dureté.

D'une manière surprenante, il a été constaté, au cours d'essais, que certains revêtements d'alliages métalliques amorphes présentaient également des propriétés de facilité de nettoyage, qui peut être aussi exprimée par la
5 possibilité d'enlever facilement des éléments carbonisés sur la surface de cuisson. Toutefois, parmi ces alliages, certains ne sont pas compatibles avec le contact alimentaire.

Ainsi, avantageusement, l'alliage a pour formule $A_aD_bE_cX_d$ dans laquelle :

- A est l'un des éléments Zr ou Cu,
- 10 - D est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni, Cu, Al si A est Zr ou au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni, Zr, Al si A est Cu,
- E est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ti, Hf,
- X représente les impuretés d'élaboration, avec :
15 - 40 % < a < 70 % at.,
 - 5 % < b < 30 % at.,
 - c < 10 % at.,
 - d < 1 % at, et
 a + b + c + d = 100 % at.

20 Il est important de noter que cette sélection a déjà été effectuée parmi les alliages pouvant être rendus amorphes. De plus, d'autres éléments ont volontairement été écartés par leur toxicité vis-à-vis de l'être humain. Les revêtements proposés n'apportent donc aucune toxicité dans les aliments en contact, même portés à haute température.

25 Par ailleurs, la sélection des constituants de l'alliage a également tenu compte des éléments qui favorisent la germination des cristaux, afin de limiter ce phénomène.

Les teneurs en différents éléments sont le résultat de conditions de mise en œuvre, complétées par des essais concernant la résistance à l'abrasion et la
30 facilité de nettoyage de tels revêtements après des cuissons difficiles.

Il est également tenu compte des compositions eutectiques qui présentent une température de fusion basse ainsi qu'une plus faible viscosité du liquide, favorables à l'obtention de l'état amorphe.

5 Les différents essais ont montré d'une manière inattendue qu'une proportion importante de zirconium permet d'obtenir des revêtements présentant une facilité de nettoyage exceptionnelle.

De plus, des études ont montré que les alliages comportant au moins trois éléments sont plus stables que les alliages binaires, et sont d'autant plus stables que le nombre d'éléments est important.

10 Les alliages réalisés restent notamment stables, sans transformation structurelle, lorsqu'ils sont portés à des températures de l'ordre de 300 °C, températures qui sont supérieures aux températures couramment utilisées pour la cuisson alimentaire.

15 Par ailleurs, le zirconium permet également d'augmenter davantage la stabilité thermique de l'alliage final.

Selon une réalisation avantageuse de la présente invention, l'alliage métallique est de formulation $Zr_aCu_bNi_cAl_dTi_eX_f$, où a, b, c, d, e, sont les proportions respectives en Zr, Cu, Ni, Al et Ti de l'alliage, lesdites proportions étant comprises dans les intervalles suivants :

- 20 - 40 % < a < 70 %
 - 10 % < b < 25 %
 - 5 % < c < 15 %
 - 5 % < d < 15 %
 - 2 % < e < 10 %,

25 et où X représente les impuretés d'élaboration, avec $f < 1$ % at.

Dans cette formulation, $a + b + c + d + e + f = 100$ % at.

Les éléments entrant dans la composition de ces alliages ont été sélectionnés notamment afin que l'alliage correspondant présente une température de transition vitreuse élevée. Les compositions ont été a priori définies pour se
30 rapprocher des compositions correspondant à des eutectiques afin de diminuer

la température du liquide, ce qui permet des vitesses de refroidissement plus faibles pour obtenir l'état amorphe avec ou non présence de phase nanocristalline.

5 Bien entendu, la composition des alliages a été orientée également par les propriétés visées de résistance mécanique, d'anti-corrosion et de facilité de nettoyage de l'alliage obtenu.

Selon un premier mode de mise en œuvre de l'invention, la surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson est obtenue par le dépôt d'une épaisseur appropriée du matériau métallique sur un substrat. Ce
10 dépôt peut être réalisé par l'un ou l'autre des procédés suivants : projection thermique d'une poudre d'une granulométrie adéquate, dépôt par électrophorèse d'une poudre micro ou sub-micronique, pulvérisation cathodique d'une cible massive. Dans ce dernier cas la cible peut être obtenue par
15 assemblage sur un substrat de cuivre d'une ou plusieurs tôles ou plaques de matériau ayant la composition recherchée, lesdites tôles ou plaques étant obtenues soit par frittage de poudre ou projection thermique de poudre, soit issues de coulée. D'autres techniques, telles le compactage à chaud ou le dépôt par électrolyse peuvent également être utilisées.

20 Cette mise en œuvre présente l'avantage d'utiliser peu de matière et de pouvoir ajuster l'épaisseur de la surface de cuisson.

Toutes ces techniques permettent, par ailleurs, d'obtenir des dépôts en forte cohésion avec le substrat sur lequel ils sont déposés. Les risques de dégradation du dépôt par des objets pointus de type couteau ou fourchette sont
25 donc très faibles.

Le matériau déposé dans les procédés précédemment décrits peut être issu d'une poudre, amorphe à l'origine ou bien obtenue par broyage d'un alliage cristallisé, ladite poudre subissant ensuite une étape de vitrification avant l'étape de dépôt ou lors de l'étape de dépôt, selon la technique utilisée. Dans
30 ce mode opératoire, l'idée est donc d'obtenir la phase amorphe en tout dernier lieu.

Selon un second mode de mise en œuvre de l'invention, la surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson est obtenue par assemblage d'une tôle en alliage amorphe avec ou non présence d'une phase nanocristalline sur un substrat. Cette mise en œuvre présente l'avantage de se rapprocher des mises en œuvre connues d'assemblage des métaux, ce qui permet de pouvoir adapter des techniques connues sans développement spécifique important.

Selon un mode opératoire, la tôle est obtenue par laminage d'un lingot amorphe issu d'une fusion d'un mélange de métaux. Il est particulièrement intéressant, d'un point de vue économique, d'utiliser la méthode de fusion puis laminage, notamment dans le cas des amorphes, car ils présentent un taux de réduction par laminage, à température maîtrisée, important.

Selon un autre procédé d'élaboration, la tôle est obtenue par la technique de solidification à la roue.

Cette technique, en solidifiant l'alliage métallique sur une roue refroidie animée d'un mouvement de rotation, permet d'obtenir des vitesses de refroidissement suffisamment élevées pour qu'un film amorphe puisse se former. Les épaisseurs obtenues, pouvant atteindre 0,1 mm, sont tout à fait compatibles avec l'usage envisagé, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un laminage ultérieur.

Dans ce second mode de mise en œuvre de l'invention, l'assemblage de la tôle sur le substrat est réalisé par l'une des techniques suivantes : colaminage, brasage, frappe à chaud, d'une manière connue en soi.

Avantageusement, la tôle et le substrat subissent, après assemblage, une étape de mise en forme par emboutissage.

D'autres avantages issus des essais apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, en relation avec un exemple d'illustration de la présente invention donné à titre d'exemple non limitatif.

- L'exemple de réalisation de l'invention concerne un substrat massif d'alliage amorphe de composition $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}\text{Ti}_5$ obtenu par fusion en creuset inductif d'un lingot massif refroidi dans un moule en cuivre selon des conditions entraînant la formation d'un alliage amorphe. Une face de ce substrat a subi un
- 5 polissage poussé, proche du poli optique, avant la réalisation d'essais, afin de la rendre comparable à d'autres surfaces de cuisson pour que les essais d'évaluation de la facilité à nettoyer une telle surface, dans une utilisation de cuisson domestique, puissent être comparés.
- 10 Le système d'évaluation de la facilité de nettoyage permet de quantifier les capacités d'une surface de cuisson à retrouver son aspect d'origine après usage. Ce système d'évaluation comprend les étapes suivantes :
- la surface est localement recouverte d'un mélange alimentaire de composition connue,
 - 15 - ce mélange est carbonisé dans un four dans des conditions définies, par exemple 210 °C pendant 20 minutes,
 - après refroidissement, la surface est mise à tremper pendant un temps contrôlé dans un mélange d'eau et de détergent,
 - un tampon abrasif est ensuite appliqué sous une contrainte définie à
 - 20 l'aide d'un appareil à abraser (plynomètre) sur la surface souillée dans un mouvement de va-et-vient pendant un nombre donné de cycles,
 - le pourcentage de la surface correctement nettoyée est noté et caractérise la facilité de nettoyage de la surface de cuisson.
- 25 Les essais menés sur différents types de surface permettent ainsi d'évaluer comparativement la qualité des surfaces quant à leur facilité de nettoyage.

Bien entendu, les essais sont réalisés en respectant les mêmes paramètres pour chaque étape du système d'évaluation : même mélange alimentaire,

30 même surface d'application du mélange alimentaire, même température de carbonisation,...

Le tableau comparatif suivant montre les résultats obtenus sur trois surfaces de

cuisson différentes, à savoir un inox poli, un quasi-cristaux, et l'alliage amorphe de formulation $Zr_{60}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Ti_5$ tel que précédemment décrit, dans un test sévère avec une composition alimentaire à base de lait et de riz réputée comme difficile à nettoyer une fois carbonisée. Un tel test permet ainsi de bien

5 mettre en évidence les différences entre la qualité de nettoyage des surfaces.

	Inox poli	Quasi-cristaux	Amorphe
Quantité de résidu carbonisé enlevée	25 %	30 %	90 %

Le tableau montre sans ambiguïté les résultats exceptionnels obtenus avec l'alliage amorphe.

10

Il est à noter que le nombre de cycles d'abrasion sur le plynomètre a été fixé à 10. Ce faible nombre de cycles met bien en évidence la qualité de facilité de nettoyage de la surface amorphe puisqu'il ne reste plus que 10 % de la surface souillée après seulement 10 mouvements de va-et-vient du tampon abrasif.

15

Des essais répétitifs après nettoyage complet de la surface montrent que la facilité de nettoyage de l'alliage amorphe n'est pas altérée.

20

Lorsque la mise en œuvre de l'invention implique l'utilisation d'un substrat, celui-ci est alors composé d'une ou plusieurs tôle(s) métallique(s) des matériaux suivants : aluminium, inox, fonte, acier, cuivre. Cependant, la présente invention n'est pas limitée à la réalisation d'une couche de faible épaisseur d'un alliage métallique amorphe avec ou non la présence d'une phase nanocristalline déposée ou assemblée sur un substrat épais, mais vise

25 également à la réalisation de matériau massif, avec ou sans substrat, ce dernier, lorsqu'il est présent, n'ayant pas un rôle de support mécanique de la couche, mais assurant une autre fonction, telle que la répartition thermique de la chaleur pour un ustensile posé sur une source de chaleur (poêle , casseroles,...).

REVENDICATIONS

- 5 1. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson, caractérisée en ce que cette surface de cuisson est en alliage métallique amorphe.
2. Surface de cuisson selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'alliage comporte une phase nanocristalline.
- 10 3. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alliage a pour formule $A_aD_bE_cX_d$ dans laquelle :
 - A est l'un des éléments Zr ou Cu,
 - D est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni, Cu,
 - 15 Al si A est Zr ou au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni, Zr, Al si A est Cu,
 - E est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ti, Hf,
 - X représente les impuretés d'élaboration, avec :
 - 40 % < a < 70 % at.,
 - 20 - 5 % < b < 30 % at.,
 - c < 10 % at.,
 - d < 1 % at, et
$$a + b + c + d = 100 \% \text{ at.}$$
- 25 4. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'alliage métallique est de formulation $Zr_aCu_bNi_cAl_dTi_eX_f$,
 - où a, b, c, d, e, sont les proportions respectives en Zr, Cu, Ni, Al et Ti de l'alliage, lesdites proportions étant comprises dans les intervalles suivants :
 - 30 - 40 % < a < 70 %
 - 10 % < b < 25 %

- 5 % < c < 15 %
 - 5 % < d < 15 %
 - 2 % < e < 10 %,
 - où X représente les impuretés d'élaboration, avec f < 1 % at,
 - 5 - où a + b + c + d + e + f = 100 % at.
- 10 5. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le dépôt d'une épaisseur appropriée du matériau métallique sur un substrat.
- 15 6. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon la revendication 5, caractérisée en ce que le dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique d'une cible massive.
- 15 7. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon la revendication 6, caractérisée en ce que la cible est obtenue par assemblage sur un substrat de cuivre d'une ou plusieurs tôles ou plaques de matériau ayant la composition recherchée, lesdites tôles ou plaques étant obtenues soit par frittage de poudre ou projection thermique de poudre, soit issues de coulée.
- 20 8. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que le matériau est issu d'une poudre d'alliage obtenue par broyage d'un alliage cristallisé, ladite poudre subissant ensuite une étape de vitrification.
- 25 9. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par assemblage d'une tôle en alliage amorphe sur un substrat.
- 30 10. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon la revendication 9, caractérisée en ce que la tôle est obtenue par laminage d'un lingot amorphe ou nanocristallin issu d'une fusion d'un mélange de métaux.

11. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon la revendication 9, caractérisée en ce que la tôle est obtenue par la technique de solidification à la roue.
- 5 12. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que l'assemblage est réalisé par l'une des techniques suivantes : colaminage, brasage, frappe à chaud.
- 10 13. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que la tôle et le substrat subissent, après assemblage, une étape de mise en forme par emboutissage.
- 15 14. Surface de cuisson d'aliment pour ustensile de cuisine ou appareil de cuisson selon l'une des revendications 5 à 13, caractérisée en ce que le substrat est composé d'une ou plusieurs tôle(s) métallique(s) des matériaux suivants : aluminium, inox, fonte, acier, cuivre.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

WO 03/102259

International Application No.

PCT/FR 03/01550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C22C45/00 C22C45/10 A47J36/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C A47J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 33 329 A (DRESDEN EV INST FESTKOERPER) 27 January 2000 (2000-01-27) column 1, line 1 -column 3, line 10 ---	1-14
X	US 5 735 975 A (JOHNSON WILLIAM L ET AL) 7 April 1998 (1998-04-07) column 3, line 26 -column 4, line 61 ---	1-3
X	EP 0 356 287 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 28 February 1990 (1990-02-28) page 1, line 5 - line 51 ---	1,2
A	US 2002/003013 A1 (HAYS CHARLES C) 10 January 2002 (2002-01-10) paragraphs '0014!, '0017! -----	5-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2003

Date of mailing of the international search report

09/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehe, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/01550

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19833329	A	27-01-2000	DE 19833329 A1	27-01-2000
US 5735975	A	07-04-1998	CA 2197944 A1	21-08-1997
			CN 1168928 A	31-12-1997
			DE 19706768 A1	06-11-1997
			GB 2310430 A	27-08-1997
			JP 9316613 A	09-12-1997
EP 0356287	A	28-02-1990	FR 2635117 A1	09-02-1990
			AT 108219 T	15-07-1994
			CA 1336549 C	08-08-1995
			DE 68916597 D1	11-08-1994
			DE 68916597 T2	19-01-1995
			EP 0356287 A1	28-02-1990
			ES 2058574 T3	01-11-1994
			WO 9001567 A1	22-02-1990
			JP 2792701 B2	03-09-1998
			JP 3501392 T	28-03-1991
			US 5204191 A	20-04-1993
US 2002003013	A1	10-01-2002	AU 5562501 A	07-11-2001
			WO 0181645 A1	01-11-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/TR 03/01550

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C22C45/00 C22C45/10 A47J36/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C22C A47J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 198 33 329 A (DRESDEN EV INST FESTKOERPER) 27 janvier 2000 (2000-01-27) colonne 1, ligne 1 - colonne 3, ligne 10 ----	1-14
X	US 5 735 975 A (JOHNSON WILLIAM L ET AL) 7 avril 1998 (1998-04-07) colonne 3, ligne 26 - colonne 4, ligne 61 ----	1-3
X	EP 0 356 287 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 28 février 1990 (1990-02-28) page 1, ligne 5 - ligne 51 ----	1,2
A	US 2002/003013 A1 (HAYS CHARLES C) 10 janvier 2002 (2002-01-10) alinéas '0014!, '0017! -----	5-14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lehe, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux numéros de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/01550

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19833329	A	27-01-2000	DE 19833329 A1	27-01-2000
US 5735975	A	07-04-1998	CA 2197944 A1	21-08-1997
			CN 1168928 A	31-12-1997
			DE 19706768 A1	06-11-1997
			GB 2310430 A	27-08-1997
			JP 9316613 A	09-12-1997
EP 0356287	A	28-02-1990	FR 2635117 A1	09-02-1990
			AT 108219 T	15-07-1994
			CA 1336549 C	08-08-1995
			DE 68916597 D1	11-08-1994
			DE 68916597 T2	19-01-1995
			EP 0356287 A1	28-02-1990
			ES 2058574 T3	01-11-1994
			WO 9001567 A1	22-02-1990
			JP 2792701 B2	03-09-1998
			JP 3501392 T	28-03-1991
			US 5204191 A	20-04-1993
US 2002003013	A1	10-01-2002	AU 5562501 A	07-11-2001
			WO 0181645 A1	01-11-2001